

0 779349

На правах рукописи

А. Виног

ВИНОГРАДОВ АНДРЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ
ЦИНКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ РЕАКЦИИ С
ОРГАНИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОФИЛАМИ**

(02.00.03 – Органическая химия)

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2009

Работа выполнена в Новосибирском институте органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Научный руководитель

доктор химических наук,
профессор Платонов В.Е.

Официальные оппоненты

доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Зибарев А.В.
кандидат химических наук
Адонин Н.Ю.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000642742

Ведущая организация

Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
г. Москва

Защита состоится « 13 » ноября 2009 года в 9¹⁵ часов на заседании
диссертационного совета Д 003.049.01 при Новосибирском институте
органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН – 630090, г. Новосибирск,
проспект Академика Лаврентьева, 9

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Новосибирского
института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Автореферат разослан « 9 » октября 2009 года

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук

Т.Д. Петрова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время полифторарены и их функциональные производные находят широкое применение в науке, технике, медицине, сельском хозяйстве и других областях деятельности человека. В связи с этим актуальной задачей является разработка новых подходов к превращению доступных полифторированных и перфторированных ароматических соединений в функциональные производные. Перспективным, но малоизученным подходом к введению функциональных заместителей в полифторароматические соединения является использование их цинкорганических производных. Основными преимуществами полифторароматических цинкорганических соединений по сравнению с часто используемыми в химии полифтораренов соответствующими литий- и магнийорганическими соединениями являются инертность по отношению к функциональной группе в полифторарене при образовании из них цинкорганических реагентов, более высокая термическая устойчивость этих реагентов, возможность проведения реакций в воздушной атмосфере, безопасность в обращении и технологичность. Следует отметить, что в последние годы химики уделяют значительное внимание использованию цинкорганических реагентов в органическом синтезе.

Одним из препятствий для более широкого исследования химии полифторарилцинкорганических соединений являлось отсутствие до недавнего времени удобных методов их получения. Основной метод их синтеза заключался в действии солей цинка на соответствующие литий- или магнийорганические соединения, а также в действии цинка на бром- и иодполифторарены. Недавно в лаборатории галоидных соединений НИОХ СО РАН* была найдена принципиальная возможность синтеза полифторарилцинкорганических соединений взаимодействием полифторхлор- и перфтораренов с Zn в ДМФА в

* Совместная разработка с университетом г. Росток (Германия)

присутствии SnCl_2 и изучены некоторые химические превращения данных цинкорганических реагентов.

В связи с этим распространение найденного в НИОХ СО РАН подхода на новые полифторхлор- и перфторарены и осуществление систематического исследования химии полифторарилцинкорганических соединений является актуальной задачей. Решение этой задачи позволит расширить синтетические возможности в ряду полифторароматических соединений.

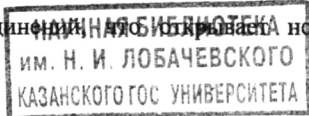
Целью работы является получение новых полифторарилцинкорганических соединений и исследование реакций полифторароматических цинкорганических соединений с органическими электрофилами.

Научная новизна и практическая ценность. В результате проведённого исследования получен ряд новых полифторарилцинкорганических соединений реакцией полифторхлораренов с Zn и перфтораренов с Zn/SnCl_2 в ДМФА.

Изучены реакции известных и новых полифторарилцинкорганических соединений с некоторыми органическими электрофилами. Показано, что аллилгалогениды реагируют с полифторарилцинкорганическими реагентами с образованием соответствующих аллилполифтораренов. Соли одновалентной меди ускоряют данные реакции. Взаимодействие полифторарилцинкорганических соединений с хлорангидридами карбоновых кислот в ДМФА приводит к синтезу в качестве основных продуктов *N,N*-диметил-бис(полифторарил)метанаминов. Добавка CuCl изменяет направление реакции в сторону образования полифторароматических кетонов. На основе этих реакций разработаны новые методы синтеза аллилполифтораренов, *N,N*-диметил-бис(полифторарил)метанаминов, полифторароматических кетонов.

Показано, что при нагревании полифторарилцинкорганических соединений с перфтораренами могут быть получены как симметричные, так и несимметричные полифтордиарилы.

В результате проведённого исследования получена новая химическая информация фундаментального характера о свойствах полифторароматических цинкорганических соединений. Предлагаются новые подходы к синтезу



различных функциональных производных полифтораренов. Практическая значимость исследований состоит в разработке удобных методов синтеза новых полифторарилцинкорганических соединений и создании на базе этих соединений удобных общих методов получения аллилполифтораренов, *N,N*-диметил-бис(полифторарил)метанаминов, полифторароматических кетонов, а также симметричных и несимметричных полифтордиариллов.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на 3-й Евро-Азиатской конференции по гетероциклам «Heterocycles in Organic and Combinatorial Chemistry» (Новосибирск, 2004 г), на Отраслевой научно-технической конференции «Технология и автоматизация атомной энергетики» (Северск, 2004 г), на 7-й Всероссийской конференции «Химия Фтора» (Москва, 2006 г) и на Всероссийской научной конференции «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2007 г).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 5 статей и тезисы 4 докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 128 страницах машинописного текста и состоит из введения, обзора литературы, двух глав, посвящённых обсуждению полученных результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 120 наименований. Работа содержит 3 рисунка и 3 таблицы.

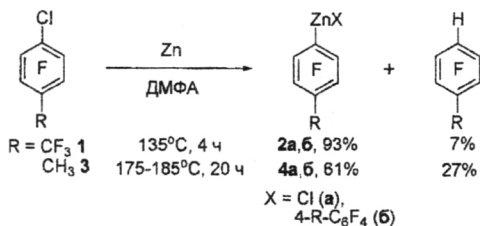
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Полифторароматические цинкорганические соединения

4-Хлоргептафтортолуол (1) реагирует с Zn в ДМФА с образованием цинкорганических соединений **2a,б**, наряду с появлением небольших количеств продукта замещения атома хлора в полифторхлорарене на водород (7%).

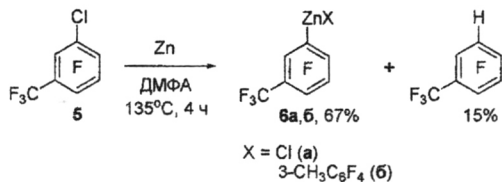
Из 4-хлор-2,3,5,6-тетрафтортолуола (3) и цинка полифторароматические соединения **4a,б** получают при длительном нагревании при повышенных

температурах и сопровождается образованием заметного количества 2,3,5,6-тетрафтортолуола (27%).

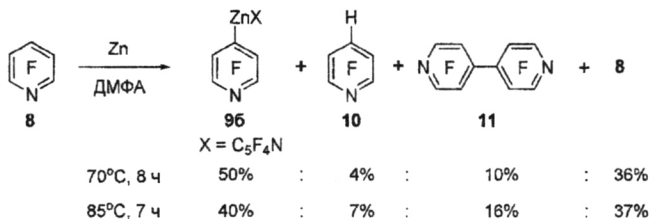
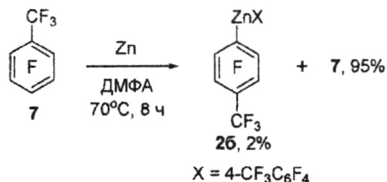


Различие в поведении соединения **1** в реакции с цинком, по сравнению с соединением **3**, возможно, обусловлено большей легкостью образования промежуточных анион-радикалов, через которые могли бы получаться полифторарилцинкорганические соединения. Большая легкость образования анион-радикала из арена **1** по сравнению с ареном **3**, по-видимому, обусловлена большим сродством к электрону арена **1**, чем арена **3**.

Показано, что из 3-хлоргептафтортолуола (**5**) и цинка получаются цинкорганические реагенты **6a, б** при 135°C , наряду с образованием 3H-гептафтортолуола.

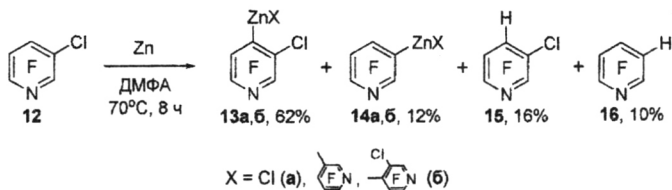


Из перфтораренов образование цинкорганических соединений практически не происходит, либо осложняется побочными процессами. Так, нагревание октафтортолуола (**7**) с цинком (70°C) даёт цинкорганическое соединение **2б** с выходом 2% (по данным ЯМР ^{19}F). В случае пентафторпиридина (**8**) цинкорганическое соединение **9б** получается с выходом 50% (по данным ЯМР ^{19}F), наряду с тетрафторпиридином (**10**) и октафтордипиридилем (**11**). Повышение температуры реакции привело лишь к возрастанию количеств **10** и **11**.



Возможно, цинкорганические соединения **26** и **96** образуются с помощью анион-радикалов арена **7** и гетарена **8**. Образование соединения **11** вероятно происходит в результате нуклеофильного замещения атома фтора в гетарене **8** под действием цинкорганического соединения **96**.

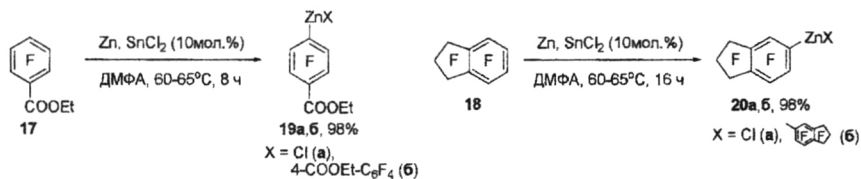
3-Хлортетрафторпиридин (**12**) под действием Zn в ДМФА при 70°C образует преимущественно цинкорганические соединения **13a,б**, наряду с цинкорганическими соединениями **14a,б**, 3-хлор-2,5,6-трифторпиридином (**15**) и 2,4,5,6-тетрафторпиридином (**16**). Реакция происходит по связям C-F в четвёртом положении и C-Cl.



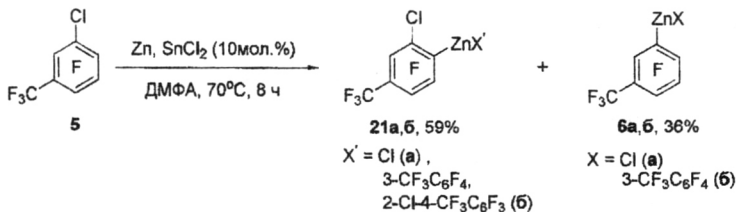
Образование цинкорганических соединений **13a,б** и **14a,б** может быть представлено при участии анион-радикала гетарена **12**.

С использованием каталитических количеств хлорида олова (II) из этил 2,3,4,5,6-пентафторбензоата (**17**) и декафториндана (**18**) и цинка в ДМФА

получены соответствующие цинкорганические соединения **19a,б** и **20a,б** с высокими выходами.

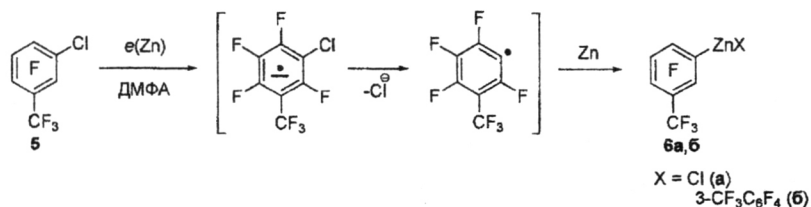


Найдено, что добавка SnCl₂ к Zn в реакции с ареном **5** изменяет направление реакции и цинкорганические соединения **21a,б** получаются в качестве основных продуктов, наряду с меньшими количествами цинкорганических соединений **6a,б**, получающихся при участии связи C-Cl.



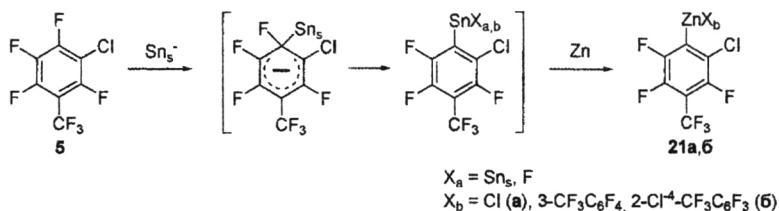
Использование порошка олова вместо SnCl₂ также способствует получению цинкорганических соединений с участием C-F связи соединения **5**, однако степень превращения снижается.

Образование цинкорганических соединений **6a,б** в реакции арена **5** с Zn в отсутствие SnCl₂ может быть представлено с помощью анион-радикального процесса по аналогии с механизмом образования реактивов Гриньяра и цинкорганических соединений, предложенном в углеводородном ряду.



В то же время, влияние добавки SnCl₂ на основной путь реакции арена **5** по связи C-F вероятно могло бы происходить в результате участия

нуклеофильного механизма. Возможный путь показан на схеме ниже. Sn_{solid} (Zn/Sn пара), присутствующий на схеме, SnCl_2 или оловоорганические интермедиаты SnR_2 могли бы рассматриваться в качестве нуклеофилов; последние должны атаковать 4-положение арена **5** в соответствии с наблюдавшейся в данной работе ориентации нуклеофильного замещения в этом соединении в реакции с диметиламином. В результате нуклеофильной атаки могло бы образовываться оловоорганическое соединение; последнее далее, по-видимому, превращается в цинкорганические соединения **21a,б**.



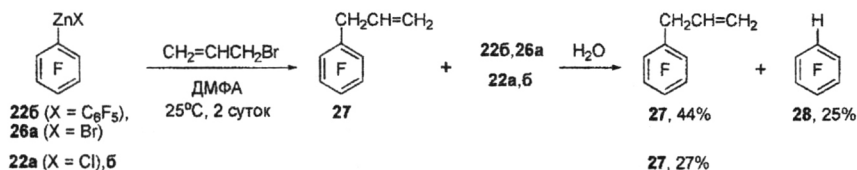
В присутствии SnCl_2 из гетарена **12** получаются исключительно цинкорганические соединения **13a,б** с участием C-F связи (выход по данным ЯМР ^{19}F 90%). Обработка разбавленной HCl образующейся реакционной смеси, содержащей цинкорганические соединения **13a,б**, приводит к получению соединения **15** (выход 78%).

Образование цинкорганических соединений **13a,б** из гетарена **12** с участием связи C-F могло бы происходить через промежуточное образование оловоорганического соединения в результате участия нуклеофильного механизма аналогично рассмотренному выше для реакции арена **5** с Zn и SnCl_2 .

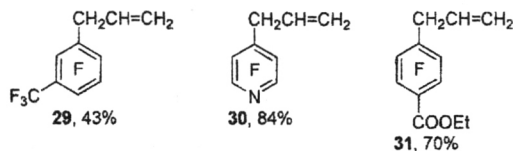
Необходимые для исследования химии полифторарилцинкорганические соединения **2a,б**, **9a,б**, **22a,б**, **23a,б** были синтезированы соответственно из перфтораренов **7**, **8**, хлорпентафторбензола (**24**), пентафторбензонитрила (**25**), Zn в ДМФА в присутствии SnCl_2 по описанному методу (НИОХ СО РАН, 2000 г).

2. Реакции полифторароматических цинкорганических соединений с органическими электрофилами

Цинкорганические соединения **26a**, **22b**, полученные из бромпентафторбензола и Zn в ДМФА (Эванс, 1973 г), взаимодействуют с аллилбромидом при комнатной температуре с образованием аллилпентафторбензола (**27**). Данный процесс можно рассматривать как нуклеофильное замещение атома брома в аллилбромиде на пентафторфенильную группу. При обработке водой реакционной смеси не прореагировавшие цинкорганические соединения образуют пентафторбензол (**28**). Из цинкорганических соединений **22a,б** и аллилбромида также образуется соединение **27**, однако с меньшим выходом.



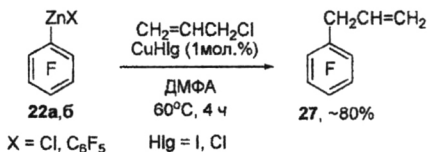
Аналогично из полифторароматических цинкорганических соединений **6a,б**, **9a,б** и **19a,б** и аллилбромида синтезированы 1-аллил-5-трифторметил-2,3,4,6-тетрафторбензол (**29**), 4-аллил-2,3,5,6-тетрафторпиридин (**30**) и 4-аллил-2,3,5,6-тетрафторэтилбензоат (**31**).



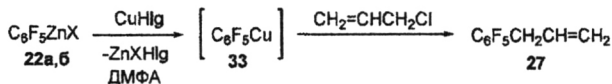
В отличие от аллилбромида, с аллилхлоридом реакции полифторарилцинкорганических соединений практически не происходят. Так, цинкорганические реагенты **2a,б** и **22a,б** при обработке аллилхлоридом при комнатной температуре в ДМФА дают 1-аллил-4-трифторметил-2,3,5,6-тетрафторбензол (**32**) и соединение **27** с выходами $<2\%$. В случае

цинкорганических соединений **22a,б** нагревание реакционной смеси при 100°C приводит к соединению **27** с выходом ~5%.

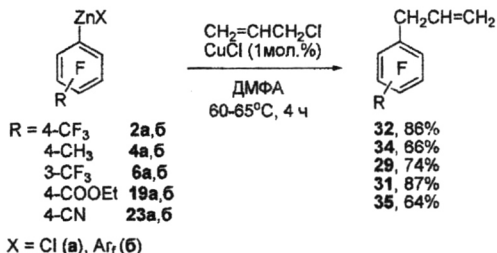
Показано, что добавка в реакционную смесь иодида меди (I) ускоряет реакцию цинкорганического реагента **22a,б** с аллилхлоридом и соединение **27** получается с выходом ~80%. Аналогичный результат получен и при использовании хлорида меди (I). Иодид цинка также способствует образованию соединения **27**, хотя и с невысоким выходом (30%).

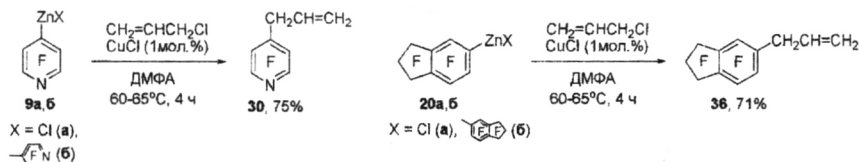


Каталитическая роль солей меди, видимо, сводится к их взаимодействию с соединениями **22a,б** с промежуточным образованием пентафторфенилмеди (**33**). Соединение **33** далее, реагируя с аллилхлоридом, видимо, и даёт **27**.

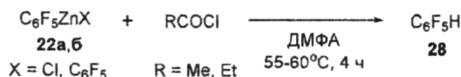


Аналогично из полифторароматических цинкорганических соединений **2a,б**, **4a,б**, **6a,б**, **17a,б**, **20a,б** и **23a,б** и аллилхлорида в присутствии каталитических количеств CuCl синтезированы соответствующие аллилполифторарены **29-32** и **34-36**.

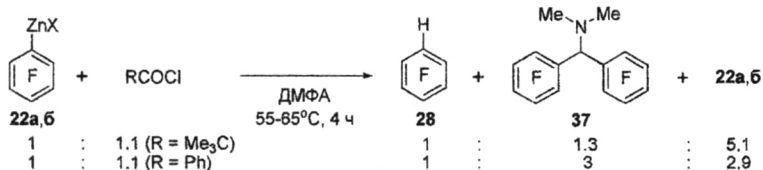




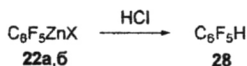
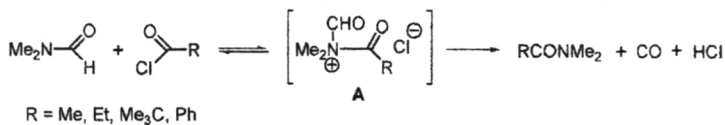
Показано, что при взаимодействии цинкорганических реагентов **22a,6** с ацетил- и пропионилхлоридами получается соединение **28**.



Реакция цинкорганических реагентов **22a,6** с пивалоилхлоридом проходит не до конца. Реакционная смесь содержит, помимо исходных реагентов **22a,6** и соединения **28**, *N,N*-диметил-1,1-бис(пентафторфенил)метанамин (**37**). Амин **37** был получен и при использовании бензоилхлорида.

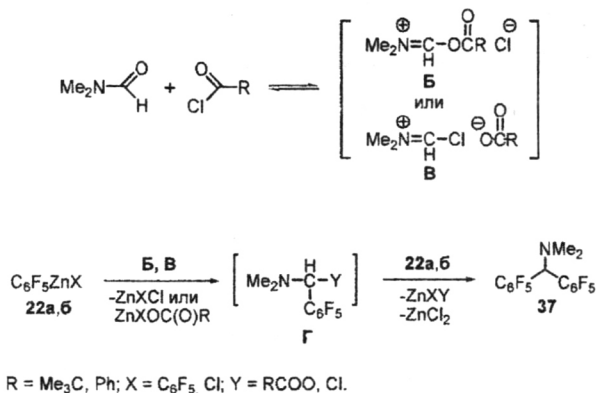


Образование соединения **28** из реагентов **22a,6** и ацилхлоридов в ДМФА могло бы происходить за счёт реакции переамидирования с промежуточным образованием аммонийных катионов (А) и их превращением в амиды и нестойкий формилхлорид, распадающийся на СО и HCl. Последний, реагируя с цинкорганическим реагентом, и даёт **28**.

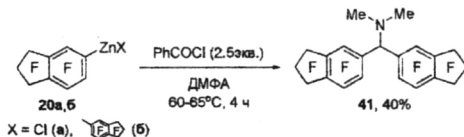
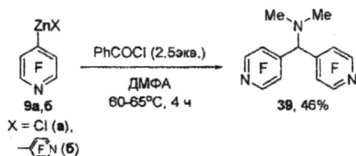
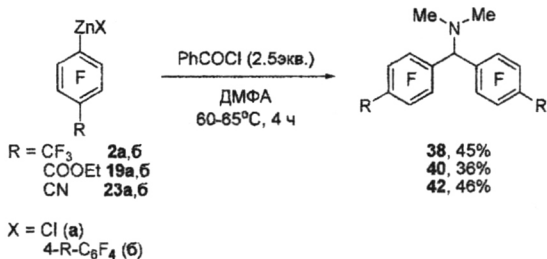


Другим направлением реакции пивалоил- и бензоилхлоридов с ДМФА, по-видимому, является взаимодействие электрофильных центров этих хлорангидридов с атомом кислорода ДМФА с образованием реактивов

Вильсмайера (Б или В). Образование соединения **37** может быть представлено схемой, включающей участие данных реактивов, а также промежуточных соединений (Г). Последние, взаимодействуя с цинкорганическими соединениями **22a,б**, видимо, и дают амин **37**.

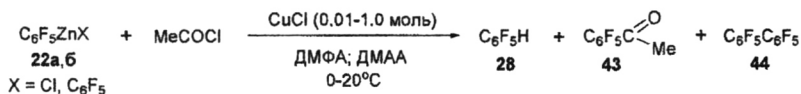


Полифторароматические цинкорганические реагенты **2a,б**, **9a,б**, **19a,б**, **20a,б**, **23a,б** взаимодействуют с избытком бензоилхлорида в ДМФА с образованием соответствующих *N,N*-диметил-бис(полифторарил)метанаминов **38-42**.

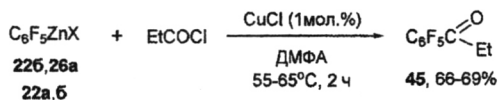


Показано, что при взаимодействии цинкорганических соединений **22a,б** с ацетилхлоридом при -0°C в присутствии 0.01 моля CuCl образуется смесь,

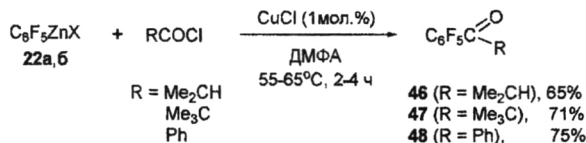
основным продуктом которой является соединение **28**, наряду с 1-ацетил-2,3,4,5,6-пентафторбензолом (**43**), а также небольшим количеством декафтордифенила (**44**). При увеличении количества CuCl до 0.5-1.0 моля (1.5 моля ацетилхлорида) основным продуктом реакции при 20°C становится кетон **43** (выходы 44-47%). Проведение реакции в *N,N*-диметилацетамиде (ДМАА) позволило повысить выход кетона **43** до 62%.



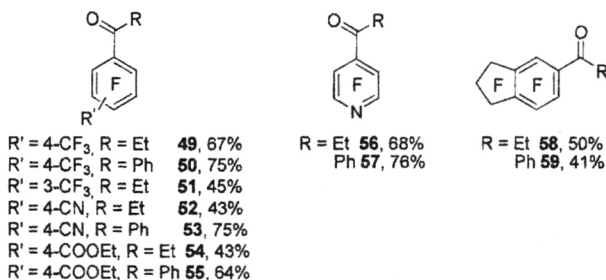
В реакциях полифторарилцинкорганических соединений с другими ацилхлоридами оказалось достаточным использование небольших количеств CuCl (~0.01 моль) для получения полифторароматических кетонов в качестве основных продуктов. Так, при взаимодействии цинкорганических реагентов **22a, 6**, **26a** с пропионилхлоридом получается 1-пропионил-2,3,4,5,6-пентафторбензол (**45**).



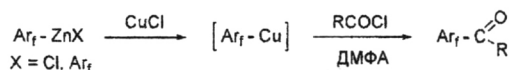
Аналогично из цинкорганических соединений **22a, 6** в реакциях с изобутирил-, пивалоил- и бензоилхлоридами образуются 1-изобутирил-2,3,4,5,6-пентафторбензол (**46**), 1-пивалоил-2,3,4,5,6-пентафторбензола (**47**) и пентафторбензофенон (**48**).



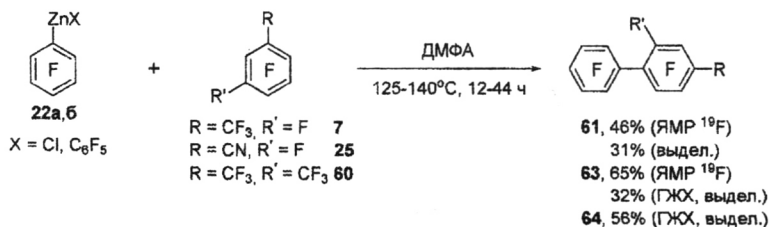
Данный метод был распространён на другие полифторарилцинкорганические соединения, в результате чего были синтезированы соответствующие полифторароматические кетоны **49-59**.

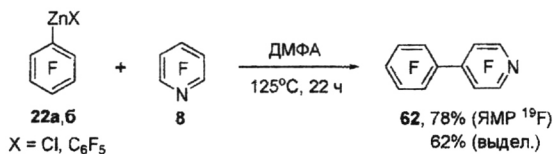


Изменение основного направления реакций полифторарилцинкорганических соединений с ацилхлоридами в ДМФА, происходящих с участием реактивов Вильсмайера и приводящих к получению *N,N*-диметил-бис(полифторарил)метанаминов, в сторону образования полифторароматических кетонов при добавлении CuCl к реагентам может быть объяснено с помощью процесса переметаллирования и промежуточного образования полифторарилмедьорганических соединений, с участием которых и получают полифторароматические кетоны.



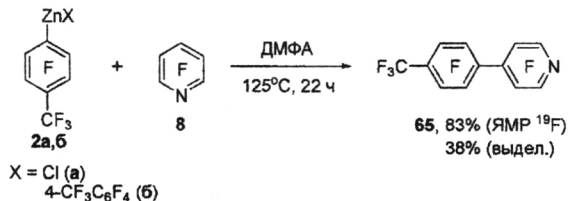
Показано, что цинкорганические соединения **22a,б** при нагревании с перфтораренами **7**, **8**, **25** и перфтор-*m*-ксилолом (**60**) в ДМФА дают соответствующие несимметричные перфтордиарилы **61-64**. При этом ориентация вступающей пентафторфенильной группы соответствует таковой наблюдаемой в нуклеофильных реакциях этих перфтораренов.



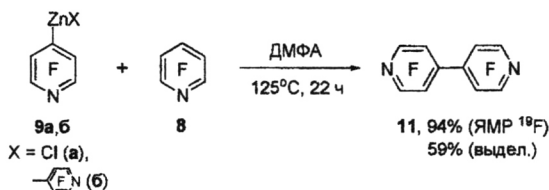
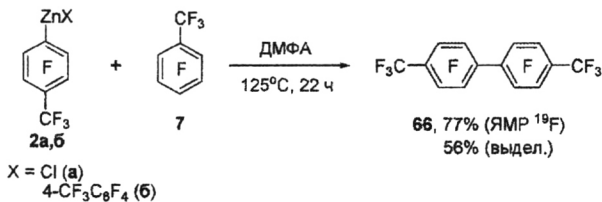


Из цинкорганических соединений **22a,b** и пентафторнитробензола получается 4-(пентафторфенил)-2,3,5,6-тетрафторнитробензол. При этом согласно данным ЯМР ^{19}F и ГХ-МС в качестве примеси образуется 2-(пентафторфенил)-3,4,5,6-тетрафторнитробензол (соотношение по данным ЯМР ^{19}F ~3.3 : 1).

В реакции цинкорганического реагента **2a,b** с гетареном **8** был получен 4-(4'-трифторметил-2,3,5,6'-тетрафторфенил)-2,3,5,6-тетрафторпиридин (**65**).



В качестве примеров синтеза симметричных полифтордиариллов были осуществлены реакции цинкорганических соединений **2a,b** с ареном **7** в результате которой был получен 4,4'-бис(трифторметил)октафтордифенил (**66**) и реагента **9a,b** с гетареном **8** с образованием соединения **11**.



ВЫВОДЫ

1. Предложены методы синтеза новых полифторарилцинкорганических соединений из полифторхлораренов или перфтораренов и цинка в ДМФА. Реакции цинка с полифторхлораренами происходят по связи C-Cl. Превращения перфтораренов в перфторарилцинкорганические соединения под действием цинка протекают в присутствии SnCl_2 или SnF_2 . Установлено строение новых полифторарилцинкорганических соединений; найдено, что из полифторхлораренов образуются преимущественно полифторарилцинкхлориды, а из перфтораренов — бис(перфторарил)цинкорганические соединения.

2. Впервые исследовано влияние SnCl_2 на изменение направления образования полифторарилцинкорганических соединений в полифторхлораренах. Найдено, что в отсутствие SnCl_2 в случае 3-хлоргептафтортолуола образование цинкорганического соединения происходит по связи C-Cl, тогда как SnCl_2 изменяет направление и в образовании цинкорганических соединений принимает участие связь C-F. Подобное влияние SnCl_2 найдено и для реакции 3-хлор-2,4,5,6-тетрафторпиридина с цинком.

3. На примере реакций октафтортолуола, пентафторпиридина и 3-хлор-2,4,5,6-тетрафторпиридина найдено образование полифторарилцинкорганических соединений с участием связи C-F в отсутствие SnCl_2 или SnF_2 .

4. Разработаны методы получения аллилполифтораренов с помощью реакций полифторарилцинкорганических соединений с аллилхлоридом и хлоридом меди (I), как катализатором, в ДМФА или аллилбромидом в отсутствие соли меди (I).

5. Найдены разные направления реакций полифторарилцинкорганических соединений с хлорангидридами карбоновых кислот в ДМФА в отсутствие и в присутствии хлорида меди (I). Показано, что в реакциях пентафторфенилцинкорганических соединений с ацетил-, пропионилхлоридами в ДМФА получается пентафторбензол, а с пивалоил- и бензоилхлоридами —

N,N-диметил-бис(пентафторфенил)метанамин, наряду с пентафторбензолом. Разработан метод получения *N,N*-диметил-бис(полифторарил)метанаминов взаимодействием полифторароматических цинкорганических соединений с бензоилхлоридом. В реакциях полифторарилцинкорганических соединений с ацилхлоридами в ДМФА в присутствии CuCl синтезированы полифторароматические кетоны.

6. Впервые продемонстрировано использование полифторарил-цинкорганических соединений в качестве нуклеофильных агентов в реакциях с перфтораренами. С помощью этих реакций синтезированы симметричные и несимметричные полифтордиарилы.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Krasnov V.I., Vinogradov A.S., Platonov V.E. Preparation of organozinc compounds from 3-chloroheptafluorotoluene and zinc: the participation of C-F bonds // *Mendeleev Commun.* – 2006. – P. 168–170.
2. Виноградов А.С., Краснов В.И., Платонов В.Е. Цинкорганические реагенты из полифтораренов и цинка: получение и реакции с аллилгалогенидами. Синтез аллилполифтораренов // *ЖОрХ.* – 2008. – Т. 44. – Вып. 1. – С. 101–106.
3. Vinogradov A.S., Krasnov V.I., Platonov V.E. Unusual interaction of perfluoroaromatic organozinc compounds with benzoyl chloride and DMF // *Mendeleev Commun.* – 2008. – P. 227–228.
4. Vinogradov A.S., Krasnov V.I., Platonov V.E. Reactions of polyfluoroaromatic organozinc compounds with acyl chlorides and DMF // *Coll. Czech. Chem. Commun.* – 2008. – Vol. 73. – N. 12. – P. 1623–1630.
5. Платонов В.Е., Виноградов А.С., Краснов В.И. Полифторарены и Zn: реакции гидрогенолиза, синтез и химические свойства полифторароматических цинкорганических соединений // «Соединения фтора. Химия, технология, применение»: Сборник научных трудов ФГУП

РНЦ «Прикладная химия» (юбилейный выпуск). – Санкт-Петербург: Теза, 2009. – С. 172–184.

Результаты диссертации доложены на международной и отечественных конференциях:

6. Vinogradov A.S., Krasnov V.I., Platonov V.E. Organozinc reagents from polyfluorinated pyridines: preparation and reactions with electrophiles // 3rd EuroAsian Heterocyclic Meeting «Heterocycles in Organic and Combinatorial Chemistry»: Book of Abstracts. – Novosibirsk (Russia), 2004. P. 207.
7. Платонов В.Е., Краснов В.И., Максимов А.М., Виноградов А.С., Никулышин П.В. Разработка новых методов синтеза в химии полифторароматических соединений // Отраслевая научно-техническая конференция «Технология и автоматизация атомной энергетики»: Сборник докладов. – Северск (Россия), 2004. – Т. 1. – С. 6–11.
8. Виноградов А.С., Краснов В.И., Платонов В.Е. Реакции полифторарилцинкорганических соединений с аллилгалогенидами и хлорангидридами карбоновых кислот // 7-я Всероссийская конференция «Химия Фтора»: Тезисы докладов. – Москва (Россия), 2006. – Р-57.
9. Виноградов А.С., Краснов В.И., Платонов В.Е. Синтез перфтордиариллов из перфторарилцинкорганических соединений и перфтораренов // Всероссийская научная конференция «Современные проблемы органической химии»: Тезисы докладов. – Новосибирск (Россия), 2007. – С. 58.

Формат бумаги 60х84 1/16. Объём 1 печ.л.

Тираж 100 экз.

Отпечатано на ротапринте Новосибирского института
органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН
630090, Новосибирск, 90, пр. акад. Лаврентьева, 9

$$10 =$$